

13.07.00

10/030312

日本国特許

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 庄                 |     |
| REC'D 28 JUL 2000 |     |
| WIPO              | PCT |

JPOO/4719

4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月19日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第204173号

出願人

Applicant (s):

住友電気工業株式会社

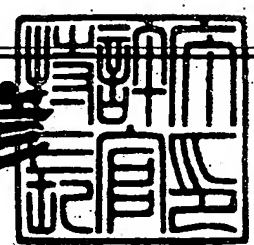
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3045310

【選任した代理人】

【識別番号】 100102691

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 稔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008224

---

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712823

【プルーフの要否】 要

---

【書類名】 特許願  
【整理番号】 099I0164  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
H01M 8/10  
【発明者】

---

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式  
会社伊丹製作所内

【氏名】 大原 久典

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式  
会社伊丹製作所内

【氏名】 織田 一彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式  
会社伊丹製作所内

【氏名】 辻岡 正憲

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078813

【弁理士】

【氏名又は名称】 上代 哲司

【選任した代理人】

---

【識別番号】 100099069

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 健一郎

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、内部抵抗を低減できる燃料電池用セパレータ及びこのセパレータを用いた固体高分子電解質型燃料電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池の単セルの概念図を図1に示す。1は固体高分子電解質膜で、その両側に設けられた触媒電極層2、3、更にその外側に設けられたガス拡散電極4、5、更にその外側に設けられたセパレータ6、7によって、一つのセル（単セル）が構成される。

## 【0003】

このようなセルにおいて、ガス拡散電極4には燃料ガス（例えば水素ガス）を、ガス拡散電極5には酸化剤ガス（例えば酸素ガス）を流すと、固体高分子電解質を介して電気化学的反応が進行して電子が発生する。この電子を、触媒電極層からガス拡散電極、ガス拡散電極からセパレータという経路で外部回路へ取り出すことにより電気エネルギーを発生する。また単セルで発生可能な電圧は1ボルト前後であり、実際に使用される場面では多数の単セルを積層した燃料電池積層体としている。

## 【0004】

このような燃料電池の動作原理において、セパレータ表面は良好な導電性を有していなければならない。また燃料ガスや酸化剤ガスに曝されるために耐食性の高い材料でなければならない。そこで一般的にはカーボン材料をセパレータに用いることが検討されている（TOYOTA Technical Review Vol.47, No.2, Nov.1997第70頁～第75頁、および特開平7-272731号公報）。しかし、カーボン材料の機械的強度が低いために、比較的厚いセパレータを用いる必要があり、積層体の長さが長くなる、すなわちサイズが大きくなるという問題があった。同時に自動車などに搭載する際には、振動によるセパレータの破損も問題視されていた。

## 【0005】

そこで金属板を用いる方法が検討されているが、要求される耐食性を持つ金属

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質層と、その両面に配置された触媒電極層とガス拡散電極及びセパレータからなる単セルを積層した燃料電池において、少なくともガス拡散電極と接触する部位が、導電性硬質炭素膜で被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質燃料電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記導電性硬質炭素膜とセパレータ基体との間に、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物のうちのいずれかの単層膜、または 2 種以上を含む積層膜あるいは混合物膜からなる中間層を挿入することを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記中間層の金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物の金属が、I V a、V a、V I a 族の元素のうちのいずれか 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 2 記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項 4】 前記導電性硬質炭素膜のマイクロビッカース硬度あるいはヌープ硬度が、 $800 \text{ kgf/mm}^2$  以上の硬さであることを特徴とする、請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項 5】 前記導電性硬質炭素膜の抵抗率が、 $5 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \text{ cm}$  であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項 6】 固体炭素を原料として用いたスパッタリング法あるいはカソードアークイオンプレーティング法、または炭化水素ガスを原料として用いたプラズマ CVD 法あるいはイオン化蒸着法により形成された導電性硬質炭素膜で被覆されていることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項 7】 請求項 1～請求項 6 のいずれかに記載のセパレータを用いた固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

また導電性硬質炭素膜は $5 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \text{ cm}$ の抵抗率を有していることが特徴である。

#### 【0010】

中間層としては、金属の炭化物、窒化物、単窒化物、特にその金属が周期律表のIVa、Va、VIa族元素の炭化物、窒化物、炭窒化物のうちのいずれかの単層膜、または2種以上を含む積層膜あるいは混合物膜であることを特徴とする

---

#### 【0011】

また導電性硬質炭素膜は、固体炭素を原料として用いたスパッタリング法あるいはカソードアークイオンプレーティング法、または炭化水素ガスを原料として用いたプラズマCVD法あるいはイオン化蒸着法により形成されていることを特徴とする。

#### 【0012】

##### 【作用】

本発明によれば、耐食性に優れた導電性硬質炭素膜を任意のセパレータ基体にコーティングするために、腐食によるセパレータ表面での接触抵抗の上昇を防ぐことができる。これは、導電性硬質炭素膜自身が極めて優れた耐食性を有しており、表面に不動態被膜などの高抵抗の物質を生じることがないためである。

#### 【0013】

また硬質炭素膜は優れた密着強度を有していると同時に膜硬度が高く、車載時の振動などによる傷の発生が起きにくいために、信頼性の高いセパレータを作ることができる。硬質炭素膜の硬度としてはマイクロビッカース硬度あるいはヌーブ硬度が $800 \text{ kgf/mm}^2$ 以上であることが好ましい。このような高硬度膜を用いることで、初めて車載時の振動などに対する耐久性が得られる。マイクロビッカース硬度の測定法としては、ビッカース圧子を用いて押し込み荷重 $50 \text{ g}$ 以下で測定する（マイクロビッカース硬度）か、またはヌーブ圧子を用いて押し込み荷重 $50 \text{ g}$ 以下で測定する（ヌーブ硬度）。

---

#### 【0014】

硬質炭素膜としてはダイヤモンド状炭素膜（Diamond Like Carbon膜、DLC

あるいは合金材料は高価なものが多い。比較的安価なステンレス鋼やアルミ合金では耐食性が不十分であるために、接触抵抗の上昇により燃料電池の内部抵抗が上昇してしまうという問題があった。

#### 【0006】

この問題に対して、例えば特開平 10-308226 号公報によれば、セパレータ基体がアルミニウム、鉄、ステンレス鋼等によって構成され、その表面のうちの少なくともガス拡散電極との接触面にカーボンを含む膜を付着させたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池が提案されている。しかしながらこのようなカーボン膜は機械的強度が低い、すなわち膜硬度が低いために、車載時の振動などによってカーボン膜が損傷し、耐食性が損なわれるという問題があった。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような従来の技術に鑑みてなされたものであり、耐食性に優れたセパレータ及び内部抵抗の小さな燃料電池を提供するものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、固体高分子電解質層と、その両面に配置された触媒電極層とガス拡散電極及びセパレータからなる単セルを積層した燃料電池において、機械的強度の高い金属などからなるセパレータ基体の表面のうち、少なくともガス拡散電極とが接触する部位が、導電性と耐食性に優れた導電性硬質炭素膜で表面層が被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ、及びこのセパレータを用いた固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

#### 【0009】

本発明においてセパレータ基体の材質及び形状などは特に限定されるものではないが、車載用燃料電池として十分な機械的強度を持った材質が望ましく、また

、車載用燃料電池として十分な強度を持った構造となる形状が望ましい。コーティングされる導電性硬質炭素膜は、セパレータ基体の表面に直接あるいは中間層を介して形成される。また導電性硬質炭素膜はマイクロビッカース硬度あるいはヌーブ硬度で  $800 \text{ kgf/mm}^2$  以上の硬度を有していることが特徴である。

(実施例 1) SUS 316 からなるセパレータ基体の片面に、表 1 の膜材質・膜構造を持った表面被覆層を、各種手法を用いてコーティングした。比較のために SUS 316 からなるセパレータ基体の片面に金メッキ、鉛-カーボンの複合メッキを施したものも用意した。これらのセパレータとガス拡散電極（ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとした多孔質グラファイト板）、固体高分子電解質（正極側に Pt 触媒、負極側に Pt-Ru 触媒をそれぞれ被覆したもの）とを図 1 の構造になるように接触させて単セルを組み立て、水素と酸素を用いて実際に発電させた。

#### 【0019】

発電時の電流密度は  $0.1 \text{ A/cm}^2$  とした。セパレータとガス拡散電極との間の抵抗値の経時変化については、発電前と所定の時間発電した後で、図 1 における 2～6 間の抵抗値を測定し、初期の抵抗値を 1 として表した。また全ての本発明品及び比較例について、実際に燃料電池を組み立てる前に、セパレータとガス拡散電極とを軽く擦る操作を行ない、車載時の振動による表面被覆層へのダメージを模擬した。結果を表 1 に示す。表 1 より明らかなように、本発明品は長時間の発電動作において、安定した内部抵抗値を示すことが判った。

#### 【0020】



）がその代表的材料であるが、一般的なDLCは電気抵抗が高く、多くの場合は絶縁性を示すことが知られている。このような絶縁性あるいは高抵抗のDLCは本用途には適しておらず、低抵抗のDLCが好ましい。電気抵抗値の値としては、 $5 \times 10^{-4} \sim 10 \Omega \text{ cm}$ の範囲にあることが必要である。 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を下回る硬質炭素膜は膜硬度も同時に低くなる（マイクロビッカース硬度で800  $\text{kgf/mm}^2$ より低い）ため、好ましくない。10  $\Omega \text{ cm}$ を上回ると接触抵抗が高くなるために好ましくない。なお電気抵抗の測定方法は、絶縁性の基材（例えばシリカガラス）の表面に測定対象膜をコーティングし、4端子法と呼ばれる測定法が用いられる。

#### 【0015】

またセパレータ基体として軟質の金属を用いる際は特に、セパレータ基体と硬質炭素膜との間に硬質物質から成る中間層を挿入することが好ましい。このような硬質中間層としては、周期律表のIVa、Va、VIa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物のいずれか1種の単層または2種以上の多層あるいは混合物であることが好ましい。これらの中間層物質はいずれもマイクロビッカース硬度が1000  $\text{kg/mm}^2$ 以上と高く、硬質の硬質炭素膜の傷に対する耐久性を更に高める効果を持つ。

#### 【0016】

高硬度且つ導電性の硬質炭素膜のコーティング方法としては、固体炭素を原料として用いたスパッタリング法あるいはカソードアークイオンプレーティング法、または炭化水素ガスを原料として用いたプラズマCVD法あるいはイオン化蒸着法であることが好ましい。これらの手法を用いることで、優れた密着強度を付与することも同時に可能である。

#### 【0017】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の具体的な実施の形態については実施例で示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0018】

#### 【実施例】

## 【0021】

(実施例2) 実施例1と同様に、アルミ合金からなるセパレータ基体の片面に、表2の膜材質・膜構造を持った表面被覆層を、各種手法を用いてコーティングした。比較のためにアルミ合金からなるセパレータ基体の片面に金メッキ、鉛-カーボンの複合メッキを施したものも用意した。これらのセパレータとガス拡散電極（ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとした多孔質グラファイト板）、

固体高分子電解質（正極側にPt触媒、負極側にPt-Ru触媒をそれぞれ被覆したもの）とを図1の構造になるように接触させて単セルを組み立て、水素と酸素を用いて発電させた。

## 【0022】

発電時の電流密度は $0.1 \text{ A/cm}^2$ とした。セパレータとガス拡散電極との間の抵抗値の経時変化については、実施例1と同じ方法で評価した。また全ての本発明品及び比較例について、実際に燃料電池を組み立てる前に、セパレータとガス拡散電極とを軽く擦る操作を行ない、車載時の振動による表面被覆層へのダメージを模擬した。結果を表2に示す。表2より明らかなように、本発明品は長時間の発電動作において、安定した内部抵抗値を示すことが判った。

## 【0023】

【表1】

| 試料<br>番号 | 中間層     |          | ダイヤモンド状炭素膜 |          |          |                            | 内部抵抗の経時変化（初期値を1）   |      |      |        |
|----------|---------|----------|------------|----------|----------|----------------------------|--------------------|------|------|--------|
|          | 膜材質     | 膜厚<br>μm | 手 法        | 膜厚<br>μm | 手 法      | 膜硬度<br>Kgf/cm <sup>2</sup> | 抵抗率<br>Ωcm         | 開始前  | 5時間後 | 100時間後 |
| 1        | —       | —        | —          | 1.2      | スパッタ     | 2000                       | 8                  | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 2        | —       | —        | —          | 0.5      | アーク      | 1800                       | 5×10 <sup>-1</sup> | 1.00 | 1.00 | 1.02   |
| 3        | TiN     | 1.5      | アーク        | 0.2      | スパッタ     | 1300                       | 6×10 <sup>-4</sup> | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 4        | ZrCN    | 2.5      | アーク        | 0.3      | アーク      | 1100                       | 4                  | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 5        | HfC     | 3.5      | スパッタ       | 1.6      | スパッタ     | 1900                       | 5                  | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 6        | VN      | 0.8      | アーク        | 1.4      | プラズマCVD  | 1000                       | 3×10 <sup>-1</sup> | 1.00 | 1.00 | 1.02   |
| 7        | NbC     | 1.3      | スパッタ       | 1.5      | スパッタ     | 850                        | 8×10 <sup>-4</sup> | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 8        | TaCN    | 2        | アーク        | 1.1      | イオン化蒸着   | 2200                       | 7                  | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 9        | CrN     | 15       | アーク        | 0.9      | スパッタ     | 1700                       | 2                  | 1.00 | 1.00 | 1.02   |
| 10       | MoC     | 3        | スパッタ       | 2.5      | アーク      | 1800                       | 4×10 <sup>-1</sup> | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 11       | WC      | 2        | スパッタ       | 2.4      | プラズマCVD  | 1500                       | 5×10 <sup>-4</sup> | 1.00 | 1.00 | 1.01   |
| 12       | —       | —        | —          | 1.2      | スパッタ     | 1600                       | 20                 | 1.00 | 1.44 | 1.90   |
| 13       | —       | —        | —          | 1.1      | アーク      | 900                        | 12                 | 1.00 | 1.31 | 1.73   |
| 14       | —       | —        | —          | 1.3      | プラズマCVD  | 750                        | 3×10 <sup>-4</sup> | 1.00 | 1.13 | 1.45   |
| 15       | TiN     | 1.5      | アーク        | 1.2      | スパッタ     | 1600                       | 20                 | 1.00 | 1.35 | 1.80   |
| 16       | NbC     | 2.5      | アーク        | 1.1      | アーク      | 900                        | 12                 | 1.00 | 1.27 | 1.75   |
| 17       | WC      | 3.5      | スパッタ       | 1.3      | プラズマCVD  | 750                        | 3×10 <sup>-4</sup> | 1.00 | 1.12 | 1.41   |
| 18       | 金メッキ    | 5        | 通式メッキ      | —        | —        | —                          | —                  | 1.00 | 4.50 | *      |
| 19       | Pb-Cメッキ | 10       | 分散メッキ      | —        | —        | —                          | —                  | 1.00 | 5.30 | *      |
| 20       |         |          |            |          | —（基材のまま） |                            |                    | 1.00 | 9.53 | *      |

|   |   |   |
|---|---|---|
| 実 | 施 | 例 |
| 比 | 較 | 例 |

\* 内部抵抗が上昇し発電継続不能

実 施 例

比 較 例

【0024】

【発明の効果】

本発明によれば、長期間にわたって高い信頼性を有する固体高分子電解質型燃料電池を得ることができ、有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

固体高分子電解質型燃料電池の単セルの概略図である。

【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2, 3 触媒電極層
- 4, 5 ガス拡散電極
- 6, 7 セパレータ
- 8 燃料ガス
- 9 酸化剤ガス
- 10 電圧計
- 11 負荷抵抗 ( $1\Omega$ )
- 12 電流計

【表2】

| 試料<br>番号 | 中間層     |          |       | ダイヤモンド状炭素膜 |         |                           |                    | 内部抵抗の経時変化(初期値を1) |       |        |
|----------|---------|----------|-------|------------|---------|---------------------------|--------------------|------------------|-------|--------|
|          | 膜材質     | 膜厚<br>μm | 手 法   | 膜厚<br>μm   | 手 法     | 膜硬度<br>Kg/cm <sup>2</sup> | 抵抗率<br>Ωcm         | 開始前              | 5時間後  | 100時間後 |
| 21       | —       | —        | —     | 1.2        | スパッタ    | 2000                      | 8                  | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 22       | —       | —        | —     | 0.5        | アーク     | 1800                      | 5×10 <sup>-2</sup> | 1.00             | 1.00  | 1.02   |
| 23       | TiN     | 1.5      | アーク   | 0.2        | スパッタ    | 1300                      | 6×10 <sup>-4</sup> | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 24       | ZrCN    | 2.5      | アーク   | 0.3        | アーク     | 1100                      | 4                  | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 25       | HfC     | 3.5      | スパッタ  | 1.6        | スパッタ    | 1900                      | 5                  | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 26       | VN      | 0.8      | アーク   | 1.4        | プラズマCVD | 1000                      | 3×10 <sup>-3</sup> | 1.00             | 1.00  | 1.02   |
| 27       | NbC     | 1.3      | スパッタ  | 1.5        | スパッタ    | 850                       | 8×10 <sup>-4</sup> | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 28       | TaCN    | 2        | アーク   | 1.1        | イオン化蒸着  | 2200                      | 7                  | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 29       | CrN     | 15       | アーク   | 0.9        | スパッタ    | 1700                      | 2                  | 1.00             | 1.00  | 1.02   |
| 30       | MoC     | 3        | スパッタ  | 2.5        | アーク     | 1800                      | 4×10 <sup>-1</sup> | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 31       | WC      | 2        | スパッタ  | 2.4        | プラズマCVD | 1500                      | 5×10 <sup>-4</sup> | 1.00             | 1.00  | 1.01   |
| 32       | —       | —        | —     | 1.2        | スパッタ    | 1600                      | 20                 | 1.00             | 1.41  | 1.83   |
| 33       | —       | —        | —     | 1.1        | アーク     | 900                       | 12                 | 1.00             | 1.32  | 1.75   |
| 34       | —       | —        | —     | 1.3        | プラズマCVD | 750                       | 3×10 <sup>-4</sup> | 1.00             | 1.14  | 1.42   |
| 35       | TiN     | 1.5      | アーク   | 1.2        | スパッタ    | 1600                      | 20                 | 1.00             | 1.38  | 1.92   |
| 36       | NbC     | 2.5      | アーク   | 1.1        | アーク     | 900                       | 12                 | 1.00             | 1.29  | 1.79   |
| 37       | WC      | 3.5      | スパッタ  | 1.3        | プラズマCVD | 750                       | 3×10 <sup>-4</sup> | 1.00             | 1.11  | 1.36   |
| 38       | 金メッキ    | 5        | 湿式メッキ | —          | —       | —                         | —                  | 1.00             | 5.13  | *      |
| 39       | Pb-Cメッキ | 10       | 分散メッキ | —          | —       | —                         | —                  | 1.00             | 6.32  | *      |
| 40       |         |          |       |            | (基材のまま) |                           |                    | 1.00             | 10.05 | *      |

|   |   |   |
|---|---|---|
| 実 | 施 | 例 |
| 比 | 較 | 例 |

実 施 例

比 較 例

\* 内部抵抗が上昇し発電継続不能

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子電解質層と、その両面に配置された触媒電極層とガス拡散電極及びセパレータからなる単セルを積層した燃料電池において、耐食性に優れたセパレータ及び内部抵抗の小さな燃料電池を提供する。

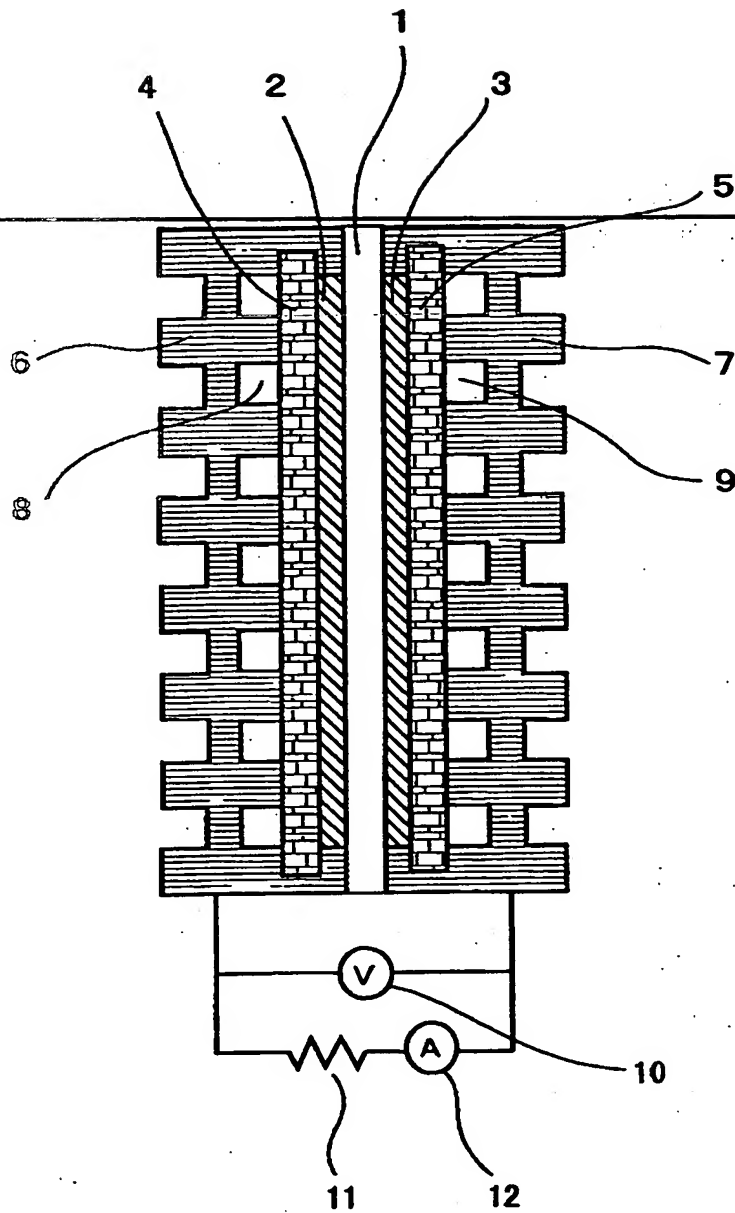
【解決手段】 少なくともガス拡散電極と接触する部位が、導電性硬質炭素膜を含む被覆層で被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質燃料電池用セパレータ。

【選択図】 図1

【書類名】

図面

【図 1】



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

---

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日         |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 |
| 氏 名      | 住友電気工業株式会社          |

---

201205 0411 00000213000



認定・付加情報

|         |                    |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第204173号 |
| 受付番号    | 59900691079        |
| 書類名     | 特許願                |
| 担当官     | 第五担当上席 0094        |
| 作成日     | 平成11年 7月22日        |

---

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成11年 7月19日